

放射光分析を活用したタングステンリサイクルプロセス開発

飯原順次

住友電気工業㈱ 〒554-0024 大阪市此花区島屋 1-1-3

要旨

タングステン資源の安定確保のため、廃超硬工具からの省エネルギー、低環境負荷のタングステンリサイクルプロセスを開発した。キー技術の一つであるイオン交換プロセスにおいては、タングステン酸をポリタングステン酸として用いることで、高効率のプロセスを開発した。高効率のイオン交換プロセス開発に際し、タングステン酸イオンの状態を XAFS でモニタすることで、プロセス開発の効率化をはかった。

1. 背景

タングステンは、電子銃や電球のフィラメント、X線等の遮蔽材などに用いられているが、国内使用量の約70%がドリル等の超硬工具に使用されている。しかしながら、タングステンは、中国、カナダ、ロシアなどに偏在しており、国内では原料のほとんどを輸入に頼っている。これらの産出国の中には、輸出量の制限を行う動きがあり、資源の安定確保が必須である。このような背景から、当社では超硬スクラップ（使用済み超硬工具や加工くずなど）からのタングステンのリサイクル技術の開発を進めてきた。

超硬工具は約90%の炭化タングステン、8%のコバルトと微量の添加元素から構成されており、硬い炭化タングステン粒子を柔らかいコバルトで接合した組織となっている。

超硬スクラップのリサイクル方法は、亜鉛処理法と湿式化学処理法に分類される。亜鉛処理法は直接法とも呼ばれており、亜鉛をバインダのコバルト結合相に拡散させ、超硬合金を膨張させる。その後、亜鉛を真空除去し、スポンジ状超硬とした後、粉碎することで粉末として回収し、超硬合金の原料粉末としてリサイクルするプロセスである（Fig. 1）。Fig. 2左に処理前、右に処理後の超硬合金の写真を示すが、亜鉛処理によって大きく膨らんだスポンジ状超硬となっている。この手法の特徴として、エネルギー消費が少ない、化学薬品を使用しない、小規模設備での処理が可能といった利点が挙げられる。しかしながら、原料となる超硬合金の組成を維持したままリサイクルすることから、事前に材種を選別する必要があり、また、純化工程が無いので、使用量が制限されるという問題がある。

一方で、湿式化学処理法では、超硬スクラップを熔融塩溶解し、化学処理によって不純物を除去して精製することから、精錬プロセスで得られるものと同品質の三酸化タングステンを得ることが出来る。そのため、通常の生産プ

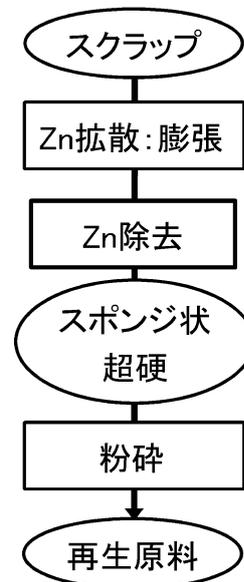


Fig. 1 The flow of tungsten recycling process by zinc treatment method.



Fig. 2 (left) before zinc treatment, (right) after zinc treatment.

ロセスの原料として利用することが出来、用途を選ばないという利点がある。その一方で、エネルギー消費が大きい、化学薬品を多量に使用するなどの課題があった。今回、当社が開発した湿式化学処理法は、使用エネルギーの

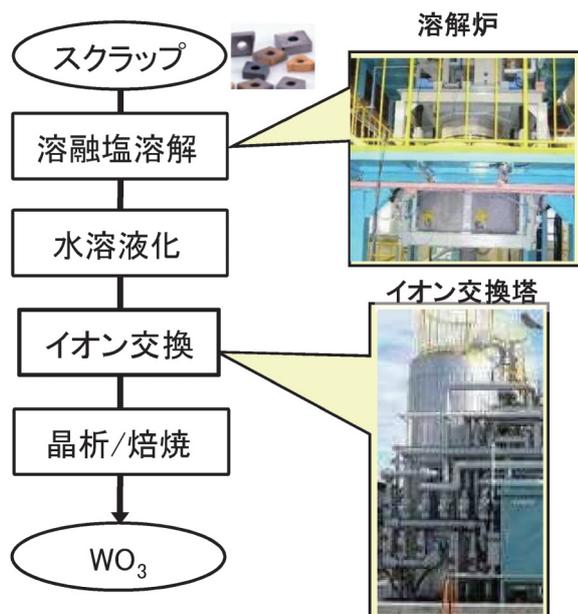


Fig. 3 The flow of tungsten recycling process by wet-chemical treatment method.

従来比40%以上削減，薬品消費を30%以上削減するなどの低環境負荷プロセスを実現した。

Fig. 3 に湿式化学処理法の詳しいプロセスを示す。はじめに，超硬スクラップを NaNO_3 熔融塩で溶解する。この際に，超硬スクラップと NaNO_3 との反応で発生する発熱を利用することで，熔融塩溶解炉の加熱に必要なエネルギーを削減することに成功している。次に，熔融生成物を水溶化してタングステン酸ナトリウム (Na_2WO_4) 水溶液を得た後，イオン交換プロセスでタングステン酸イオンをタングステン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$) 水溶液として回収する。このイオン交換によるタングステンの回収効率を大幅に向上することで，設備の小型化，化学薬品の使用量削減を実現している。最後に，タングステン酸アンモニウム水溶液を加熱・濃縮して精錬工程で精製されるタングステンの中間生成物である APT (パラタングステン酸アンモニウム： $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を晶出，さらに酸化焙焼して三酸化タングステン (WO_3) を得る。

本プロセスの開発に際して，熔融塩溶解後の冷却物の同定，水溶液化後のイオンの状態解析等に放射光分析を活用した。これらのうち，本レポートでは熔融塩溶解物からタングステンをイオン交換で分離するプロセスに着目し，主として X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を適用した事例を紹介する。

2. 水溶液中のタングステン酸イオンの状態分析技術開発

イオン交換プロセスにおいてタングステン酸ナトリウムをタングステン酸アンモニウムに効率的に変換するために

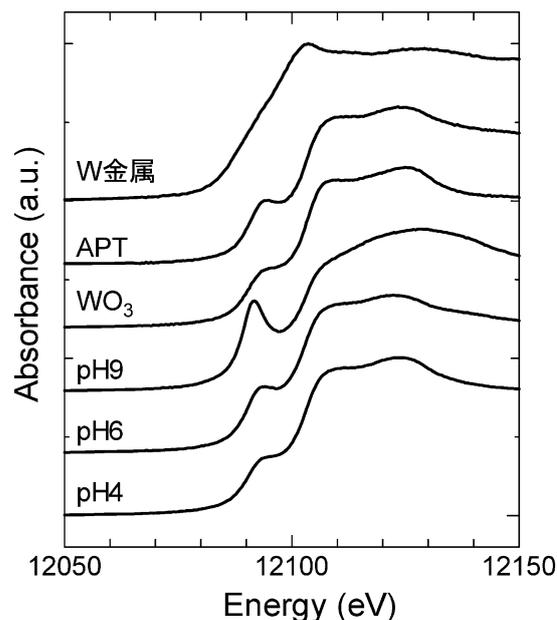


Fig. 4 Tungsten L1-XANES of tungsten ions and standard samples.

はイオン交換樹脂 1 価あたりの吸着量を多くする必要がある。タングステン酸イオンの状態としてはアルカリ域ではモノ酸 (WO_4^{2-})，中性域ではポリ酸 A ($\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$)，酸性域ではポリ酸 B ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$) の 3 状態を取ることが報告されている¹⁾。それぞれのタングステン酸イオンは，イオン交換樹脂 1 価あたり，タングステン 1/2 個，1.2 個，2 個吸着する。イオン交換中の沈殿生成によるカラム詰まりのリスクを低くするために，中性域のポリ酸 B である $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ を用いるプロセスの開発を行なった。開発に際し，タングステン酸イオンが目的のポリ酸となっていることをプロセスの各段階で確認することで，開発の効率化を目指した。

本プロセスの中では，水溶液中のタングステン酸イオンのポリ酸，モノ酸の状態分別に加え，イオン交換中の状態分析も行うことが必須であった。タングステンイオンの構造解析には NMR が用いられるが，イオン交換樹脂との共存状態では適用が困難であることが予想された。そこで，XAFS 法の適用を検討した。検討には濃度 120 g/L (WO_3 換算) の Na_2WO_4 水溶液を用い，pH を 9, 6, 4 に調整した水溶液を使用した。各 pH でのタングステン酸イオンの状態は，それぞれモノ酸 (WO_4^{2-})，ポリ酸 A ($\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$)，ポリ酸 B ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$) となることが報告されている¹⁾。

Fig. 4 に各水溶液試料および標準試料として金属タングステン， WO_3 ，パラタングステン酸アンモニウム (APT) の W L_1 -XANES を示す。測定はすべて透過法にて実施した。水溶液試料の特徴として，pH が低くなるに従って 12090 eV 付近に現れるプリエッジピークの強度が減少することがわかった。このプリエッジピークの起源は 2s 軌道から 5d 空軌道への双極子遷移とされている。タングス

テン酸イオンの場合は W-O が形成する八面体から構造歪が発生することで、混成軌道が生成されプリエッジピークが出現する²⁾。従って、タングステンを中心として、酸素が四面体状に配位するモノ酸 (WO_4^{2-}) で最も強度が強く、八面体構造を維持しているポリ酸で強度が弱くなっている。以上より、プリエッジピークの強度変化を用いることによりタングステン酸イオンの状態変化が追跡可能であることを確認した。

3. プロセス条件開発への放射光分析技術の適用

3.1 pH 調整後のタングステン酸イオン構造の時間変化

溶融生成物を水溶化した水溶液はアルカリ性であり、タングステンをポリ酸としてイオン交換するためには pH を中性域に調整し、ポリ酸 B ($\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$) の状態に変換する。この際、タングステン酸イオンの状態が安定していないとイオン交換時の効率が低下するだけでなく沈殿生成によるカラム詰まりのリスクが有るため、pH 調整後の液中のタングステン酸イオンの状態の時間依存性を評価し、イオン状態が安定するまでに必要なプロセス条件の調査を実施した。

評価には濃度 120 g/L (WO_3 換算) の Na_2WO_4 水溶液を使用し、Fig. 5 に示す装置を用いて pH 調整前後のタングステン酸イオンの状態変化を調査した。具体的には、XANES 測定を実施してタングステン状態をモニタしながら、pH が所定値となるよう反応セル中に酸を必要量添加

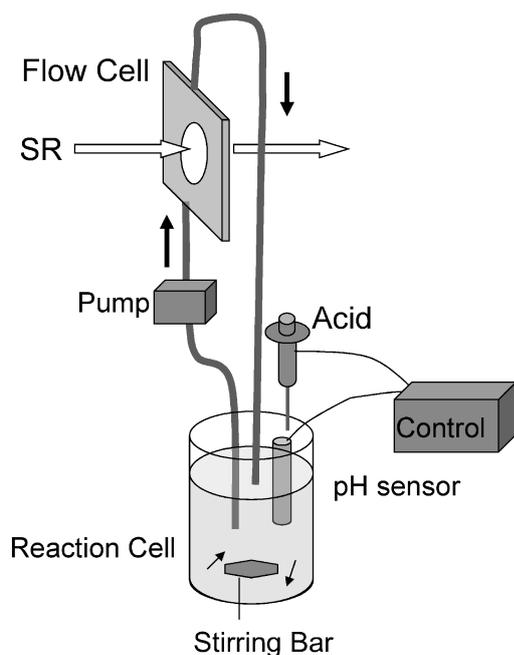


Fig. 5 Measurement system of chemical state of tungsten ion after pH adjustment.

し、継続してタングステンの状態変化を測定した。酸の添加には自動滴定装置を使用した。反応セルの液はポンプにより測定セルに送られ、反応セルに戻る仕組みである。反応セルは、送液チューブを所定の厚さになるように押しつぶす構造とした。厚さの制御はスペーサの厚さで調整した。(Fig. 6)

Fig. 7 に得られた W L_1 -XANES スペクトルの測定結果を示す。測定は透過法、Quick-scan mode で 20 秒/スペクトルで実施した。Fig. 7(a) は初期のセルを用いた測定結果である。ポンプの脈動に起因する X 線の光路長変化に伴う吸収係数の変動に XANES 構造が埋もれてしまってい

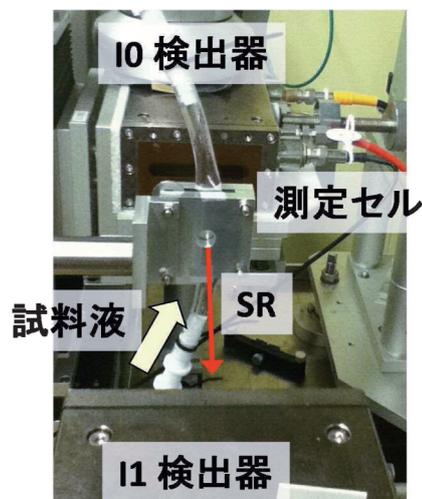


Fig. 6 Flow cell.

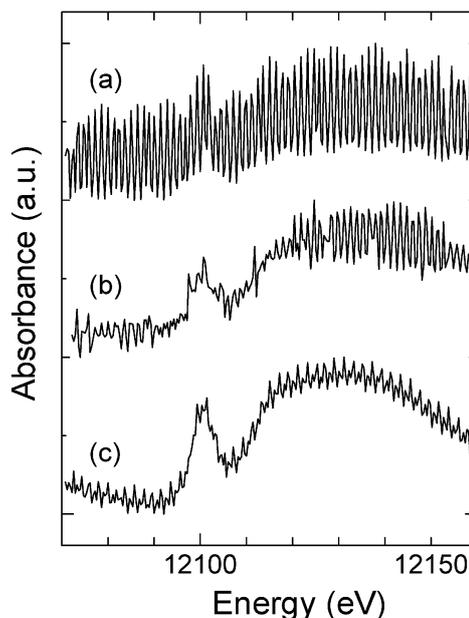


Fig. 7 W L_1 -XANES spectrum of aqueous solution obtained with flow cell. (a) With preliminary designed flow cell. (b) Four times averaged spectrum of spectrum (a). (c) With improved flow cell.

る。同じセルを用いて4回測定し、積算した結果が Fig. 7 (b)である。これによりプリエッジの存在を認めることができた。そこで、窓の部分にポリカーボネート製の窓を追加し、光路長変化を抑制した改良セルを作製した。これを用いた測定結果が Fig. 7(c)である。細かなノイズは除去しきれしていないものの、解析可能な吸収スペクトルを得ることができた。

上記セルを用いて pH 調整後のタングステンの状態変化を調査した。タングステン状態は、Fig. 4 で説明したプリエッジピークの強度変化を定量的に比較するために、吸収ピークに対するプリエッジピークの相対強度を用いて評価した。Fig. 8 に評価事例を示す。横軸は酸の投入時点を 0 秒としたプロセス時間を、縦軸はタングステン状態を上記のプリエッジ相対強度で示す。pH に着目すると酸の投入から概ね120秒程度で安定していることがわかる。これに対して、タングステン酸イオンの状態は120秒経過後もモノ酸からポリ酸に向けて徐々に変化が継続していることが分かる。この事例では、800秒付近でタングステン酸イオンの状態が安定したものと考えられる。このように pH とタングステンの状態の安定に時間差が生じた要因としては、以下のように考えている。酸が投入された近辺では酸性型のポリ酸 B ($H_2W_{12}O_{40}^{6-}$) に変化しているタングステン酸イオンが多く、それ以外の領域ではモノ酸が多く残っており、時間経過とともに中性型のポリ酸 ($W_{12}O_{41}^{10-}$) に落ち着いて行っているものと思われる。

酸性型のポリ酸 B は沈殿を生じやすいことから、pH だけをモニタとして反応完了を確認し、すぐにイオン交換プロセスを行った場合には沈殿生成によるカラム詰まりのリスクが高くなると考えられる。従って、安定的なプロセス条件を決定するためには、このようなタングステンの状態を指標として決定することが非常に有効かつ重要である。

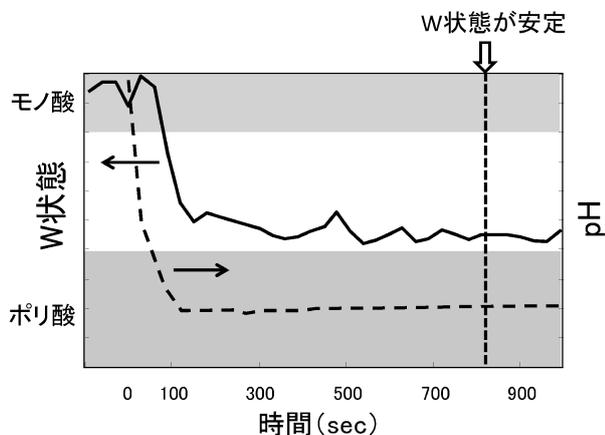


Fig. 8 An example chart of pH and tungsten chemical state change after pH adjustment.

3.2 イオン交換中のタングステン酸イオンの状態評価

次に、イオン交換中のタングステン酸イオンの状態評価事例を紹介する。

前項において、イオン交換時のタングステン酸イオンをポリタングステン酸イオンとするため、中性域に pH 調整を施すことを記載した。この一番の目的は、イオン交換の高効率化である。この際、高効率維持のためにモノ酸への分解の有無、析出予防のためポリ酸 B の有無を確認するために、イオン交換中のタングステン酸イオンの状態をその場観察した。

イオン交換樹脂への吸着中のタングステン酸イオンの状態を確認するために、ガラス製のイオン交換カラムの一部をポリイミドフィルムの窓とし、この窓を通じて放射光を照射し、発生する蛍光 X 線を用いて、蛍光法 XAFS によるタングステン酸イオンの状態評価を行った。以下に示す事例では、試料溶液には、 Na_2WO_4 を所定量蒸留水に溶解した後、pH を 6.5 に調整し、 $W_{12}O_{41}^{10-}$ の状態としたものを使用した。W 濃度は WO_3 換算で 120 g/L である。測定時のレイアウトを Fig. 9 に示す。イオン交換カラムを 2 本直列に接続し、2 本目の中央部にポリイミド製の窓を設け、蛍光 X 線の測定には 19 素子 SSD 検出器を使用した。測定はサンビーム BM (BL16B2) にて実施した。2 本目のイオン交換カラムはパルスモータ駆動ステージに搭載し、上下動を可能とした。測定は、試料溶液を流しながら、ポリイミド窓の上端でタングステンの蛍光 X 線のモニタを行い、タングステンの信号を検出した後、窓中央部に測定位置を移動させ、タングステンの L_1 -XANES を連続的に取得し、イオン交換帯最先端のタングステンの状態変化を追跡した。

Fig. 10 にイオン交換帯の先端付近の W L_1 -XANES 測定



Fig. 9 Layout of XAFS measurement of the ion exchange process.

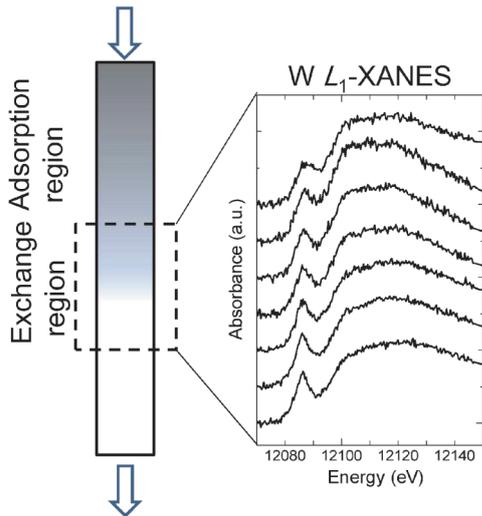


Fig. 10 Tungsten L1-XANES spectrum during ion exchange process.

結果を示す。この領域において $W L_1$ -XANES のプリエッジ強度がイオン交換帯の先端ほど大きくなっていることがわかる。これはイオン交換の最先端の部分では $W_{12}O_{41}^{10-}$ (ポリ酸B) の状態から WO_4^{2-} (モノ酸) の状態に分解していることを表している。分解の原因としては、残留 OH^- の影響と推定しているが、吸着部の先端のごく一部であり、イオン交換カラム全体としては概ね想定通りの $W_{12}O_{41}^{10-}$ (ポリ酸) として吸着が行われていることを確認することができた。

4. まとめ

XAFS法を用いて水溶液およびイオン交換樹脂中のタングステン酸イオンの状態解析を可能とした。タングステン酸イオンの状態として、モノ酸、ポリ酸の変化に着目し、イオン交換プロセスに関わるタングステン酸イオンの状態変化を追跡し、プロセス条件の決定に利用した。

例えば、pH調整後の液の安定性評価に関しては、pH

は120秒で安定しているものの、タングステン酸イオンの状態で評価すると800秒で安定しており、6倍以上の時間を要していた。例えばであるが、pH安定直後にイオン交換プロセスに移行した場合、イオン交換設備内で析出を起こす可能性があり、タングステン酸イオンの状態を見極めたプロセス条件の決定は、安定的な生産に重要であり、この条件確立に放射光解析が非常に貢献したものと考えている。

また、イオン交換中のタングステン酸の状態評価においては、種々の条件のなかで、ごく一部がモノ酸に分解しているものの、概ねポリ酸のまま状態変化なく吸着していることを確認した。この他、溶離時の状態分析等も実施し、条件最適化を実施した。

以上のように、実プロセスを想定して、タングステン酸イオンの状態を評価し、プロセス条件の最適化実施した。これにより、高効率のタングステンリサイクルプロセスの開発を支援することが出来たものと考えている。

謝辞

本研究はJOGMEC（独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構）の支援を受け、実施されたものである。

参考文献

- 1) S. K. Tangri *et al.*: Trans. Indian Inst. Met. **51**, 27 (1998).
- 2) S. Yamazoe *et al.*: J. Phys. Chem. C, **112**, 6869 (2008).

著者紹介



飯原 順次

住友電気 解析技術研究センター 主幹

E-mail: junji-iihara@sei.co.jp

【略歴】

1993年3月東北大学理学研究科化学専攻博士課程終了。博士（理学）。1993年4月住友電気工業株式会社入社。1997年4月から1999年3月科学技術庁金属材料研究所特別研究官兼務。

Development of tungsten recycling process with synchrotron analysis

Junji IIHARA Sumitomo Electric Ind., Ltd.
1-1-3, Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024, Japan

Abstract A cemented carbide recycling system with an energy saving and a low environmental load was established for securing stable Tungsten resource. The poly-tungsten ion was used for the high efficient ion-exchange process, which is one of the important processes. The chemical state of tungsten ion was analyzed with XAFS in order to improve the recycling process conditions.